

特開平11-352697

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	7/11	000220239
G 0 3 F 7/004	5 0 6	7/004	東京応化工業株式会社
H 0 1 L 21/027	5 0 2 R	21/30	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
	5 7 4		田辺 将人
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
			東京応化工業株式会社内
			和正 盛
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
			東京応化工業株式会社内
			小林 政一
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
			東京応化工業株式会社内
			伊理士 長谷川 洋子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料

(57) 【要約】

【課題】 特に化学増幅型ホトレジスト組成物を用いた場合に定在波効果を効率よく低減化することができ、また膜質、膜除去性に優れた反射防止膜の形成が可能な反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料を提供する。

【解決手段】 溶媒：パーフルオロアルキルポリエーテルと樹脂：パーフルオロアルキルポリエーテルを3：10～10：1（重量比）の割合で混合した混合物と、フッ素系有機溶剤とを含有させて反射防止膜形成用塗布液組成物とする。そして、該反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してレジスト材料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒：パーフルオロアルキルポリエーテルと樹脂：パーフルオロアルキルポリエーテルを3：10～10：1（重量比）の割合で混合した混合物と、フッ素系有機溶剤とを含有してなる、反射防止膜形成用塗布液組成物。

【請求項2】 請求項1記載の反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してなる、レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたレジスト材料に関する。さらに詳しくは、ホトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、ホトレジスト層内の光の多重干渉を低減させてホトレジストパターンの精度低下を防止し得る反射防止膜の形成に用いられる反射防止膜形成用塗布液組成物および該塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜をホトレジスト層上に形成してなるレジスト材料に関する。本発明は特に化学増幅型ホトレジスト層に好ましく適用される。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子の製造においては、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト層を設け、これを紫外線、遠赤外線、エキシマレーザー、X線、電子線等の活性光線にて選択的に照射し露光し、現像処理を行って基板上にレジストパターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。ホトレジストとしては、活性光線非照射部が現像時に溶解除去されるネガ型のものと、逆に活性光線照射部が現像時に溶解除去されないポジ型のものが、使用目的に合わせて適宜選択され使用されている。

【0003】 半導体素子の集積度向上に伴い、半導体素子製造装置も微細加工に適したものが研究、開発されており、例えば活性光線の露光装置も、g線、i線、エキシマレーザー等の母波長を用いた露光装置が近年多く利用されている。

【0004】 ところで、上記ホトリソグラフィによるレジストパターン形成においては、ホトレジスト層内の光の多重干渉が起こり、ホトレジスト層厚の変動に伴ってレジストパターン寸法幅が変動することが知られている。この光の多重干渉は、基板上に形成されたホトレジスト層に入射した母波長の照射光が基板からの反射光と干渉し、ホトレジスト層の厚さ方向で吸収される光エネルギー量が異なることに起因して発生するもので、ホトレジスト層の断面形状を歪立たせる“定在波”と呼ばれる現象を引き起こす（「定在波効果」）。この定在波効果は、断面形状を歪くするばかりでなくホトレジスト膜厚にバラツキを生じさせ、現像後に得られるレジストパターン寸法幅に影響を与え、結果としてレジストパターン

寸法精度を低下させることになる。レジストパターン寸法精度の低下は、特に段差を有する基板上に微細なパターンを形成する場合、ホトレジスト膜厚が段差の凹凸部において必然的に異なることから大きな問題となる。そのため上記の干渉作用をなくし、段差を有する基板上に形成する微細パターンにおいてもパターン寸法精度を低下させない技術の開発が望まれている。

【0005】 従来、このような干渉作用を低減させる手段として、基板上に反射防止膜を形成する方法（米国特許第4910122号）や、基板上に設けられたホトレジスト層上に反射防止膜としてポリシロキサン、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂膜を形成する方法などが提案されている（特公平4-55323号公報、特公平3-22409号公報、等）。しかしながら、前者の反射防止膜を基板上に形成させる方法は、ある程度干渉作用は低減できるものの、露光光と同一波長の光を使つてマスク合わせを行うと、反射防止膜によってマスク合わせ検出信号も弱くなり、マスク合わせが難しいという欠点がある。またレジストパターンを反射防止膜へ精度よくパターン転写する必要があり、転写後は素子に影響を与えないため、作業工程数が増加するのを免れなければならないため、作業工程数が増加するのを免れず、必ずしもすべての基板上に適用できるものではない。一方、ホトレジスト層上に反射防止膜を形成するなどの後者の方法は、微細な工程を要せず実用的ではあるが、干渉防止の効果は十分でないという問題がある。特に微細なパターンを形成する場合には、ごくわずかな干渉作用でもパターン寸法精度に大きく影響することから、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化に十分に対応することができず、さらに優れた反射防止膜の開発が強く要望されているというのが現状である。

【0006】 特に最近では、半導体集積回路の超微細化に伴い、形成されるパターン線幅も0.2～0.3μm程度あるいはそれ以下のものが要求されるようになり、用いられるホトレジスト組成物も、g線、i線対応のものから、Deep UV対応の化学増幅型ホトレジスト組成物へとその主流が移行しつつある。こうした中で、従来から用いられてきた反射防止膜も、これらの変化に対応して要求される特性が変りつつある。

【0007】 化学増幅型ホトレジスト組成物は、高解像性を得るために透明性が高く、それだけ定在波効果の影響を強く受けることとなり、従来にもまして反射防止膜の役割が重要となってきている。

【0008】 ところで反射防止の原理上、定在波効果を低減するには、露光光に対するホトレジスト層の屈折率（n'）に対し、反射防止膜の屈折率（n）がn'の平方根の値をとるよう設定するのが適当であるといわれている。g線、i線対応の従来のホトレジスト組成物に用いられる反射防止膜の屈折率（n）は1.29程度が

【0011】特開平5-241332号公開記載の干渉防止膜では、用いるフッ素系樹脂としてポリオレフィン系樹脂とポリエーテル系樹脂が挙げられており、前記ポリオレフィン系樹脂は、ポリエーテルが主成分であり、かつ、ポリエーテルが主成分である。この干渉防止膜は化学増粘型レジストに対して適宜に適用されるものであるが、膜質、膜粘着性の点において十分に満足し得る程度の効果の達成まで至っていない。

【0013】特開平6-110210号公報に記載の方法においては、化学増粘型ポリレジスト膜上に酸素透過性が高い材料を

【0019】  
【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳述する。

$[0021]$   
 $[1\bar{1}1]$



(ii)

**{0025}**  
**{113}**



ーナルオロアルギルポリエーテルの混合割合が上記範囲0~10:2の割合で混合した配合物を用いる。形式(2)を超えると機械強度に劣り、ホトレジスト層現像に支障をきたす。一方、形式(1)よりオロアルギルポリエーテルの混合割合が上記範囲より少ない場合は、膜質が柔らかくなり良好な膜質が得られない。

【0036】次に、本発明のレジスト材料の作成および使用法の一例を示す。まず、シリコンウエハ等の基板上にホトレジスト層を形成した後、本発明の反応液を成形露光装置で反応物をスパッタリングによりホトレジスト層に塗布する。次いで加熱処理し、ホトレジスト層上に反応

7  
射防止膜を形成させ、本発明の二層構造のレジスト材料を作成する。なお加熱処理は必ずしも必要でなく、膜布のみで均一性に優れた良好な膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【0036】次に、紫外線、遠紫外線（エキシマレーザを含む）等の活性光線を、露光装置を用いて反射防止膜を介してホトレジスト層に選択的に照射する。

【0037】なお、反射防止膜は活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最速膜厚を有し、この最速膜厚は $\lambda/4n$ （ここで、 $\lambda$ は使用する活性光線の波長、 $n$ は反射防止膜の屈折率を示す）の奇数倍である。例えば屈折率1.35の反射防止膜であれば、遠紫外線（エキシマレーザ）に対しては46nmの奇数倍が活性光線に対する最速膜厚であり、この最速膜厚の±5nmの範囲であるのが好ましい。

【0038】また、この反射防止膜を化学増感型のネガ型またはポジ型ホトレジスト層上に形成した場合、反射防止効果に加えて、レジスタパターン形状の改善効果も有する。通常、化学増感型ホトレジスト組成物は半導体製造ラインの大気中に存在するN-メチル-2-ピロリドン、アンモニア、ピリジン、トリエチルアミン等の有機アルカリ蒸気的作用を受け、ホトレジスト層表面で酸不足となるため、ネガ型ホトレジスト組成物の場合、レジスタパターンのトップが丸みを帯びる傾向があり、またポジ型ホトレジスト組成物の場合、レジスタパターンの形状改善効果とは、このような現象をなす。このように本発明の反射防止膜は、化学増感型のホトレジスト層の保護膜材料としても好適に使用することができるとある。

【0039】露光後、現像処理前、反射防止膜を除去する。この除去処理は、例えばスピナーによりシリコンウェーハを回転させながら、反射防止膜を溶解除去する溶剤を散布して反射防止膜のみを完全に除去すること等によって行うことができる。反射防止膜を除去する溶剤としては、上記したフッ素系有機溶剤や界面活性剤を配合した水溶液を用いることができる。本発明では、フッ素系有機溶剤により除去した後、これを回収し蒸留精製し、適度濃度をすることにより再利用することが可能であることから、製造コストの低減化を図ることができるとする利点がある。

【0040】反射膜を除去した後、常法により現像処理をする。これらの工程により、シリコンウェーハ上にレジスタパターンが形成される。

【0041】

【発明】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。

【0042】（実施例1〜3、比較例1〜4）露式および

	ポリマーおよびその混合組成比	観察	屈折率 (24℃ 1mm)	耐水性
実施例1	アムナ△B:20・サイトップ 5:3	○	1.36	○
実施例2	アムナ△B:20・サイトップ 5:5	○	1.36	○
実施例3	アムナ△B:20・サイトップ 1:5	○	1.36	○
比較例1	アムナ△B:20・サイトップ 5:0	×	1.30	○
比較例2	アムナ△B:20・サイトップ 0:5	○	1.36	×
比較例3	テフロンAF・サイトップ 5:5	○	1.36	×
比較例4	アムナ△B:20・アムナ△B:100 5:5	×	1.30	○

【0054】

【0054】表1から明らかなように、本発明では膜質、膜除去性ともに優れ、また、化学増感型ホトレジスト組成物を用いた場合、膜質の劣化を抑制し、3.4〜1.36の屈折率を得ることができる。したがって、本発明は、特に化学増感型ホトレジスト組成物に好適に適用される。

【0055】なお、実施例1〜3ではマスクパターンに忠実な寸法精度の高いパターンが形成された。比較例2、3ではホトレジスト層の現象がでず、パターン形成ができなかった。比較例1、4では、膜質が良好でなかったことから、得られたパターン形状は再現性に劣り、寸法精度が低いものであった。

フロントページの続き

(7)発明者 崎野 博司  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応工業株式会社内

(7)発明者 中山 幹昌  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応工業株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**